

# NEW DIAMINOBENZENE DERIVATIVE AND POLYIMIDE MADE THEREFROM

**Publication number:** JP8012759

**Publication date:** 1996-01-16

**Inventor:** NIHEI TAKAYASU; MIYAMOTO SADAQ; ENDO  
HIDEYUKI; ABE TOYOHICO

**Applicant:** NISSAN CHEMICAL IND LTD

**Classification:**

- International: **C07C217/76; C07C217/84; C07C219/32; C07C219/34;  
C07C229/40; C07C229/54; C07C237/20; C07C237/32;  
C07C237/34; C07C237/36; C08G73/10; C09K19/56;  
G02F1/1337; C07C217/00; C07C219/00; C07C229/00;  
C07C237/00; C08G73/00; C09K19/56; G02F1/13;  
(IPC1-7): C08G73/10; C07C217/76; C07C217/84;  
C07C219/32; C07C219/34; C07C229/40; C07C229/54;  
C07C237/20; C07C237/32; C07C237/34; C07C237/36;  
C09K19/56; G02F1/1337**

- european:

**Application number:** JP19950104098 19950427

**Priority number(s):** JP19950104098 19950427; JP19940091845 19940428

**Report a data error here**

## Abstract of JP8012759

**PURPOSE:** To obtain a polyimide which can give a large tilt angle by rubbing, has a good wettability with liquid crystals and used for an aligning film having a satisfactory ability to align liquid crystals by using a specified diaminobenzene derivative as the starting material. **CONSTITUTION:** A diamine component containing at least 1mol% diaminobenzene derivative represented by the formula (wherein P and Q are each a single bond or a bivalent organic group selected from among -O-, -COO- and -CONH-; R1 is 2-22 C linear alkylene; and R2 is a cyclic substituent selected from among an aromatic ring, an alicyclic group, a heterocyclic ring and substituted derivatives thereof) is reacted with an alicyclic tetracarboxylic acid or its derivative at 20-150 deg.C to obtain a polyimide precursor having a reduced viscosity of 0.05-5.0dl/g as measured in N-methylpyrrolidone in a concentration of 0.5g/dl at 30 deg.C. The obtained precursor is imidated through ring closure by dehydration by heating or chemically imidated through ring closure in the presence of an imidation catalyst to obtain a polyimide containing at least 5mol% diaminobenzene derivative represented by formula I.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-12759

(43) 公開日 平成8年(1996)1月16日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 73/10	N T F			
C 0 7 C 217/76		7457-4H		
217/84		7457-4H		
219/32		7457-4H		
219/34		7457-4H		
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 18 頁) 最終頁に続く				

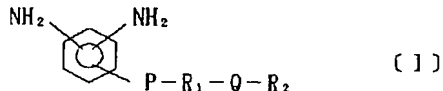
(21) 出願番号	特願平7-104098	(71) 出願人	000003986 日産化学工業株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
(22) 出願日	平成7年(1995)4月27日	(72) 発明者	仁平 貴康 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学 工業株式会社中央研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平6-91845	(72) 発明者	宮本 禎夫 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学 工業株式会社中央研究所内
(32) 優先日	平6(1994)4月28日	(72) 発明者	遠藤 秀幸 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学 工業株式会社中央研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 新規なジアミノベンゼン誘導体及びそれを用いたポリイミド

(57) 【要約】

【構成】 一般式 [1]

【化1】



(式中、P、Qは単結合または、-O-、-COO-、-CONH-より選ばれる2価の有機基であり、P、Qは互いに同一であっても異なっても構わない、R<sub>1</sub>は、炭素数が2以上22以下の直鎖状アルキレン基であり、R<sub>2</sub>は芳香族環、脂肪族環、複素環及びそれらの置換体より選ばれる環状置換基である。)で表されるジアミノベンゼン誘導体。また、前記誘導体を少なくとも1モル%以上含有するジアミンとテトラカルボン酸およびその誘導体とを反応させ、還元粘度が0.05~5.0dl/g(温度30℃のN-メチルピロリドン中、濃度0.5g/dl)のポリイミド前駆体とし、これを閉環させたポリイミド。

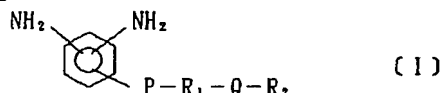
【効果】 一般式 [1] のジアミノベンゼン誘導体は合成が容易であり、これを原料の1つとして液晶分子類似

構造を有するポリイミドを合成することにより、撥水性などのポリイミドの表面特性を改質することができ、更に、液晶表示素子の配向膜用のポリイミドの場合には、液晶を均一に配向させ、チルト角を高めることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式〔I〕

【化 1】



(式中、P、Qは単結合または、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ より選ばれる2価の有機基であり、P、Qは互いに同一であっても異なっても構わない、R<sub>1</sub>は、炭素数が2以上22以下の直鎖状アルキレン基であり、R<sub>2</sub>は芳香族環、脂肪族環、複素環及びそれらの置換体より選ばれる環状置換基である。)で表されるジアミノベンゼン誘導体。

【請求項 2】 一般式〔I〕中のR<sub>2</sub>がベンゼン環、シクロヘキサン環、ビフェニル環、ビスシクロヘキシル環、フェニルシクロヘキサン環及びそれらの置換体より選ばれる環状置換基である請求項1記載のジアミノベンゼン誘導体。

【請求項 3】 一般式〔I〕中のR<sub>2</sub>がハロゲン原子、メトキシ基、トリフルオロメトキシ基、シアノ基及びアルキル基より選ばれる置換基により置換された環状置換基である請求項1又は2記載のジアミノベンゼン誘導体。

【請求項 4】 一般式〔I〕中のP及びQが $-O-$ である請求項1乃至3記載のジアミノベンゼン誘導体。

【請求項 5】 一般式〔I〕で表されるジアミノベンゼン誘導体を少なくとも1モル%以上含有するジアミンとテトラカルボン酸およびその誘導体とを反応させ、還元粘度が0.05～5.0dl/g(温度30℃のN-メチルピロリドン中、濃度0.5g/dl)のポリイミド前駆体とし、これを閉環させたポリイミド。

【請求項 6】 一般式〔I〕で表されるジアミノベンゼン誘導体を少なくとも5モル%以上含有する請求項5記載のポリイミド。

【請求項 7】 テトラカルボン酸及びその誘導体が、脂環式テトラカルボン酸及びその誘導体である請求項5又は6記載のポリイミド。

【請求項 8】 テトラカルボン酸及びその誘導体が、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸2無水物である請求項5乃至7記載のポリイミド。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規なジアミノベンゼン誘導体および該化合物を原料の1つとして合成されるポリイミドに関するものであり、更に詳しくは工業的に製造容易な液晶分子類似置換基を有するジアミンおよび、該化合物を原料の1つとして合成される液晶分子類似置換基を有するポリイミドに関するものである。本発明のジアミンを用いて合成されたポリイミドは、液晶表示素子の配向膜用として用いるのに特に有用である。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリイミドはその特徴である高い機械的強度、耐熱性、耐溶剤性のために、電気・電子分野における保護材料、絶縁材料として広く用いられている。しかし、近年の電気・電子分野の発展は目覚ましく、それに対応して、用いられる材料に対しても益々高度な特性が要求されるようになってきている。中でも液晶表示素子の配向膜用途においては、塗膜表面の均質性と耐久性ゆえに、従来よりポリイミドがもっぱら用いられてきた。しかし、表示素子の高密度化、高性能化が図られる中で、ポリイミド塗膜の表面特性が特に重視され、従来のポリイミドにはない新たな特性の付与が必要になってきている。

【0003】液晶表示素子は、液晶の電気光学的変化を利用した表示素子であり、装置的に小型軽量であり、消費電力が小さい等の特性が注目され、近年、各種ディスプレイ用の表示装置として目覚ましい発展を遂げている。なかでも正の誘電異方性を有するネマティック液晶を用い、相対向する一対の電極基板のそれぞれの界面で液晶分子を基板に対し平行に配列させ、かつ、液晶分子の配向方向が互いに直交するように両基板を組み合わせた、ツイステッドネマティック型(TN型)の電界効果型液晶表示素子は、その代表的なものである。

【0004】このようなTN型の液晶表示素子においては、液晶分子の長軸方向を基板表面に均一に平行に配向させること、更に、液晶分子を基板に対して一定の傾斜配向角(以下、チルト角という)をもって配向させることが重要である。この様に液晶分子を配向させる代表的な方法としては、従来より2つの方法が知られている。

【0005】第1の方法は、酸化けい素等の無機物を基板に対し斜めから蒸着することにより基板上に無機膜を形成し、蒸着方向に液晶分子を配向させる方法である。この方法では、一定のチルト角を有する安定した配向は得られるものの工業的には効率的ではない。第2の方法は、基板表面に有機被膜を設け、その表面を綿、ナイロン、ポリエステル等の布で一定方向にラビングし、ラビング方向に液晶分子を配向させる方法である。この方法は、比較的容易に安定した配向が得られるため、工業的には専らこの方法が採用されている。有機膜としては、ポリビニルアルコール、ポリオキシエチレン、ポリアミド、ポリイミド等が挙げられるが、化学的安定性、熱的安定性等の点からポリイミドが最も一般的に使用されている。しかし、ポリイミドのラビングによって得られるチルト角は通常1～3°程度であり、それ以上の高いチルト角を得るのは困難であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】液晶配向膜の分野においては、これまでポリイミドなどの有機膜をラビングする方法では、高いチルト角を安定に得ることは困難であった。これを解決する手段として、特開昭62-297

819号公報には、長鎖アルキルアミンとポリイミド前駆体の反応物よりなる液晶配向処理剤が提案されている。また、特開平1-262527号公報、特開平1-262528号公報には、長鎖アルキル化合物とポリイミド前駆体の混合物よりなる液晶配向剤が提案されている。更に、特開昭64-25126号公報には、アルキル基を有するジアミンを原料としたポリイミドよりなる液晶配向処理剤が提案されている。この様に、ポリイミド中にアルキル基を導入して液晶のチルト角を高めようとする試みは数多くなされ、ある程度チルト角を高めることは可能となった。しかし、一方でポリイミド中にアルキル基を導入すると、ポリイミド表面が撥水性となり、ポリイミド表面に対する液晶の濡れ性が低下するという問題を生じた。チルト角を高めるために、ポリイミド中に過剰にアルキル基を導入量することは、液晶の濡れ性を低下させ、ひどい場合には液晶の配向不良を引き起こし、結果的に液晶表示素子の表示性能を低下させることともなった。

【0007】この様に、ラビングにより高いチルト角が得られ、しかも、液晶との濡れ性が高く、配向性の良好な配向膜用のポリイミドの開発が望まれていた。

【0008】

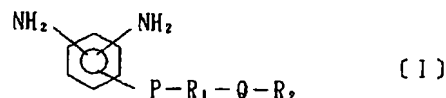
【課題を解決するための手段】液晶はその分子の配列状態により、ネマティック、スメクティック、コレステリックなどに分類されるが、全てに共通している点は、構成分子の長軸が互いに平行配列している事である。このような規則的な分子配列から、ある化合物が液晶性を示すのに必要な要件として、(1)分子構造が平行配列に適した幾何学的形状をしていること、(2)平行配列を維持するのに十分な分子間引力が保持されていることの2点が挙げられる。この2つの要件から、液晶性を示す化合物は棒状、ないし板状の分子形状を持ち、さらに永久双極子や分極されやすい化学結合基(官能基)を有することが必要となる。さらに、液晶相の種類は、この棒状分子の末端間と側面間の適度な分子間引力のバランスによって決まるといわれている(「液晶の最新技術」松本正一、角田市良 著 p62 1983年工業調査会)。

【0009】本発明者は、液晶配向膜による液晶の配向性をより向上させるべく鋭意検討した結果、これら液晶分子間に作用する分子間引力に相当する作用を、配向膜用ポリイミドと液晶分子の間にも保持しうる構造をポリイミドの分子構造中に導入することにより、液晶の配向性が著しく向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明は、一般式【I】

【0011】

【化2】



【0012】(式中、P、Qは単結合または、-O-、-COO-、-CONH-より選ばれる2価の有機基であり、P、Qは互いに同一であっても異なっても構わない、R1は、炭素数が2以上22以下の直鎖状アルキレン基であり、R2は芳香族環、脂肪族環、複素環及びそれらの置換体より選ばれる環状置換基である)で表されるジアミノベンゼン誘導体に関する。

【0013】更に、本発明は前記の一般式【I】で表されるジアミノベンゼン誘導体を少なくとも1モル%以上含有するジアミンとテトラカルボン酸およびその誘導体とを反応させ、還元粘度が0.05~5.0dl/g(温度30℃のN-メチルピロリドン中、濃度0.5g/dl)のポリイミド前駆体とし、これを閉環させたポリイミドに関する。

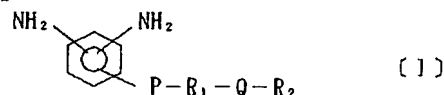
【0014】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のジアミノベンゼン誘導体は合成が容易であり、ポリイミド、ポリアミドなどの原料として有用である。更に、これを原料の1つとして用い、側鎖に液晶分子類似置換基を有するポリイミドが得られる。このポリイミドは、特に、液晶表示素子の配向膜用途に用いることが有用であり、液晶の配向性が良好で、しかも、高いチルト角を得ることができる。

【0015】液晶分子は、ディスコティックなものを除くと、ほとんど全て棒状の化学構造であり、かなりの程度の剛直性をもつ「コア」と呼ばれる極性基で置換された環状置換基と線状のアルキル基より構成されている

(「液晶 基礎編」岡野光治・小林駿介 共編 p179 1985年 培風館)。本発明の一般式【I】で表されるジアミノベンゼン誘導体

【0016】

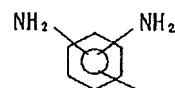
【化3】



【0017】は、この液晶分子と類似構造を有するジアミンであって、ジアミン部

【0018】

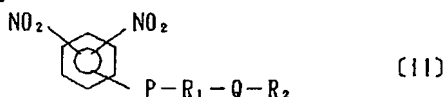
【化4】



【0019】スペーサー部R1、環状置換基R2、及びそれらの連結部P、Qより構成され、その合成方法は、特に限定されるものではないが、例えば、以下に述べる方法により合成することができる。ジアミンの合成に於いては、対応する一般式【II】で示す

【0020】

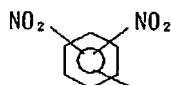
## 【化 5】



【0021】ジニトロ体を合成し、更に、通常の方法でニトロ基を還元してアミノ基に変換することが一般的である。ジニトロ部

## 【0022】

## 【化 6】



【0023】とスペーサー部  $R_1$  を連結部  $P$  を介して結合させ、その後、環状置換基  $R_2$  を連結部  $Q$  を介して結合させる方法、また、あらかじめ環状置換基  $R_2$  とスペーサー部  $R_1$  を連結部  $Q$  を介して結合させ、その後、ジニトロ部を連結部  $P$  を介して結合させる方法をとるのが一般的である。連結部  $P$  及び/または  $Q$  は、単結合、エーテル結合  $-O-$ 、エステル結合  $-COO-$ 、アミド結合  $-CONH-$  などの結合基であり、これらの結合基は、通常の有機合成的手法で形成させることができる。例えば、エーテル結合では対応するハロゲン誘導体と水酸基置換誘導体をアルカリ存在下で反応させたり、エステル結合では対応する酸クロリドと水酸基置換誘導体をアルカリ存在下で反応させたり、アミド結合では対応する酸クロリドとアミノ基置換誘導体をアルカリ存在下で反応させたりする方法が一般的である。

【0024】ジニトロ部形成のための原料の具体例としては、結合部  $P$  形成のための置換基、例えばハロゲン原子、ヒドロキシル基、ハロゲン化アシル基で置換されたジニトロベンゼンであり、これらで置換されたジニトロベンゼンの具体例は、2, 3-ジニトロベンゼン、2, 4-ジニトロベンゼン、2, 5-ジニトロベンゼン、2, 6-ジニトロベンゼン、3, 4-ジニトロベンゼン、3, 5-ジニトロベンゼンなどが挙げられるが、原料の入手性、ポリイミド重合の際の反応性の点から、2, 4-ジニトロクロロベンゼン、2, 4-ジニトロフェノール、2, 4-ジニトロ安息香酸クロリドが最も一般的である。

【0025】スペーサー部  $R_1$  は、液晶分子の棒状構造を形成する線状のアルキル基と類似する構造の直鎖状アルキレン基である。スペーサー部  $R_1$  形成のための原料の具体例としては、結合部  $P$  及び  $Q$  形成のための置換基、例えばハロゲン原子、ヒドロキシル基、ハロゲン化アシル基、アミノ基などで両端を置換された直鎖状アルキルであり、その炭素数は液晶分子の線状アルキル基に対応して、適宜選択することが好ましい。原料の入手性、合成反応のし易さなどから、実質的には炭素数 2 以上 22 以下の直鎖状アルキレンジオール、ジハロゲン化物、ジアシルハライド、ジアミン、ハロゲン化アルコー

ル、アミノアルコール、ハロゲン化カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、アミノカルボン酸などが、最も一般的である。

【0026】環状置換基  $R_2$  は、液晶分子の“コア”部を形成する環状化合物と類似の構造を有する環状置換基である。この“コア”部を形成する環状化合物とは、例えば複数の六員環が直結しているか、またはこれらが連結基を介して結合しているもので、六員環はベンゼン環、複素環、シクロヘキサン環がその主要なものである。更にその具体例を挙げれば、ビフェニル環、ターフェニル環、ビスシクロヘキシル環、ターシクロヘキシル環、フェニルシクロヘキシル環、フェニルピリジン環、シクロヘキシルピリジン環、フェニルジオキサン環、フェニルピリミジン環、シクロヘキシルピリミジン環、フェニルピラジン環、シクロヘキシルピラジン環、更に、これらの環状化合物をエチレン、アセチレン、エステル、オキシメチレン、アゾ、アゾキシ、アゾメチンなどの連結基を介して結合したものなどが知られている。本発明の環状置換基  $R_2$  は、これらの環状化合物及びその類似体を用いられるが、特に、原料の入手性、合成反応のし易さなどから、ベンゼン環、シクロヘキサン環、ビフェニル環、ビスシクロヘキシル環、フェニルシクロヘキサン環を用いるのが好ましい。

【0027】更に液晶分子の“コア”部を形成する環状化合物は種々の末端基により置換されているのが通常である。末端置換基としてはメチル基、エチル基、その他アルキル基、ハロゲン原子、メトキシ基、トリフルオロメトキシ基、ニトロ基、アミノ基、シアノ基、アゾ基、ホルミル基、アセチル基、アセトキシ基などが知られている。本発明の環状置換基  $R_2$  は、これらの置換基により置換することができる。特に、原料の入手性、合成反応のし易さなどから、ハロゲン原子、メトキシ基、トリフルオロメトキシ基、シアノ基、アルキル基より選ばれた置換基により置換された環状置換基であることが好ましい。

【0028】本発明の環状置換基  $R_2$  形成のための原料は、上記環状化合物または上記末端置換基で置換された上記環状化合物に結合部  $Q$  形成のための置換基、例えばハロゲン原子、ヒドロキシル基、ハロゲン化アシル基を有する環状化合物である。以上述べたような製造方法により得られる前記一般式 [I] で表される本発明のジアミノベンゼン誘導体は、テトラカルボン酸、テトラカルボン酸ジハライド、テトラカルボン酸 2 無水物などのテトラカルボン酸及びその誘導体との重縮合を行うことにより、側鎖に液晶分子類似置換基を有するポリイミドを合成することができる。

【0029】本発明のポリイミドを得る方法は特に限定されない。具体的にはテトラカルボン酸及びその誘導体と一級ジアミンを反応、重合させてポリイミド前駆体とし、閉環イミド化して得ることができる。本発明のポリ

イミドを得るために使用されるテトラカルボン酸及びその誘導体は、特に限定されない。

【0030】その具体例を挙げると、ピロメリット酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-アントラセンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン、2, 3, 4, 5-ピリジンテトラカルボン酸、2, 6-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ピリジンなどの芳香族テトラカルボン酸及びこれらの二無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸、3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸などの脂環式テトラカルボン酸及びこれらの二無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸などの脂肪族テトラカルボン酸及びこれらの二無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物などが挙げられる。

【0031】特に、配向膜用途としては、塗膜の透明性の点から脂環式テトラカルボン酸及びこれらの二無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物が好ましく、更に、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物が好ましい。又、これらのテトラカルボン酸及びその誘導体の1種又は2種以上を混合して使用することもできる。

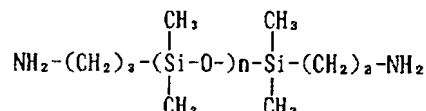
【0032】本発明は、テトラカルボン酸およびその誘導体と一般式【1】で表されるジアミノベンゼン誘導体（以下、ジアミン【1】と略す）とそれ以外の一般のジアミン（以下、一般ジアミンと略す）を共重合することにより、側鎖に液晶分子類似置換基を有するポリイミドとする。従って、本発明のポリイミドを得るために使用されるジアミンは、ジアミン【1】を必須成分とする。

【0033】ジアミン【1】以外の一般ジアミンは、一般にポリイミド合成に使用される一級ジアミンであって、特に限定されるものではない。あえてその具体例を

挙げれば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2, 5-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、2, 2'-ジアミノジフェニルプロパン、ビス(3, 5-ジエチル-4-アミノフェニル)メタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノベンゾフェノン、ジアミノナフタレン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、9, 10-ビス(4-アミノフェニル)アントラセン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン等の芳香族ジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン等の脂環式ジアミン及びテトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、更には

【0034】

【化7】



【0035】（式中、nは1から10の整数を表す）等のジアミノシロキサン等が挙げられる。又、これらのジアミンの1種又は2種以上を混合して使用することもできる。本発明のポリイミドを重合する際に、使用するジアミンの総モル数に対するジアミン【1】のモル数の割合を調節することにより、撥水性などのポリイミドの表面特性を改質でき、更に液晶配向膜として用いる場合には、液晶との塗れ性、更には、液晶のチルト角を高めることが可能である。この際、使用するジアミンの総モル数に対するジアミン【1】のモル数の割合は1モル%以上であり、好ましくは、5モル%以上である。

【0036】テトラカルボン酸及びその誘導体とジアミン【1】及び一般ジアミンとを反応、重合させポリイミド前駆体とした後、これを閉環イミド化するが、この際用いるテトラカルボン酸及びその誘導体としてはテトラカルボン酸二無水物を用いるのが一般的である。テトラカルボン酸二無水物のモル数とジアミン【1】と一般ジアミンの総モル数との比は0.8から1.2であることが好ましい。通常、重縮合反応同様、このモル比が1に近いほど生成する重合体の重合度は大きくなる。

【0037】重合度が小さすぎると配向膜として使用す

る際にポリイミド膜の強度が不十分で、液晶の配向が不安定となる。又、重合度が大きすぎるとポリイミド膜形成時の作業性が悪くなる場合がある。従って本反応における生成物の重合度は、ポリイミド前駆体溶液の還元粘度換算で 0.05~5.0 dl/g (温度 30℃ の N-メチルピロリドン中、濃度 0.5 g/dl) とするのが好ましい。

【0038】テトラカルボン酸二無水物と一級ジアミンとを反応、重合させる方法は、特に限定されるものではなく、一般には N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等の有機極性溶媒中に一級ジアミンを溶解し、その溶液中にテトラカルボン酸二無水物を添加、反応させてポリイミド前駆体を合成した後、脱水閉環イミド化する方法がとられる。

【0039】テトラカルボン酸二無水物と一級ジアミンとを反応させポリイミド前駆体とする際の反応温度は -20 から 150℃、好ましくは -5 から 100℃ の任意の温度を選択することができる。更に、このポリイミド前駆体を 100~400℃ で加熱脱水するか、又は通常用いられているトリエチルアミン/無水酢酸などのイミド化触媒を用いて化学的イミド化を行うことにより、ポリイミドとすることができる。

【0040】本発明のポリイミドを電気・電子素子の絶縁膜、保護膜更には液晶表示素子の配向膜として使用する際には、基板上に均一膜厚のポリイミド塗膜を形成する必要がある。このポリイミド塗膜を形成するには通常はポリイミド前駆体溶液をそのまま基板上に塗布し、基板上で加熱イミド化してポリイミド塗膜を形成することができる。この際用いるポリイミド前駆体溶液は、上記重合溶液をそのまま用いても良く、又、生成したポリイミド前駆体を大過剰の水、メタノールのごとき貧溶媒中に投入し、沈殿回収した後、溶媒に再溶解して用いてもよい。上記ポリイミド前駆体溶液の希釈溶媒及び/又は沈殿回収したポリイミド前駆体の再溶解溶媒は、ポリイミド前駆体を溶解するものであれば特に限定されない。

【0041】それらの溶媒の具体例としては、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。これらは、単独でも混合して使用してもよい。更に、単独では均一溶液が得られない溶媒であっても、均一溶液が得られる範囲でその溶媒を加えて使用してもよい。

【0042】又、基板上で加熱イミド化させる温度は 100~400℃ の任意の温度を採用できるが、特に 150~350℃ の範囲が好ましい。一方、本発明のポリイ

ミドが溶媒に溶解する場合には、テトラカルボン酸二無水物と一級ジアミンを反応して得られたポリイミド前駆体を溶液中でイミド化し、ポリイミド溶液とすることができる。溶液中でポリイミド前駆体をポリイミドに転化する場合には、通常は加熱により脱水閉環させる方法が採用される。この加熱脱水による閉環温度は、150~350℃、好ましくは 120 から 250℃ の任意の温度を選択できる。

【0043】又、ポリイミド前駆体をポリイミドに転化する他の方法としては、公知の脱水閉環触媒を使用して化学的に閉環することもできる。このようにして得られたポリイミド溶液はそのまま使用することもでき、又メタノール、エタノール等の貧溶媒に沈殿させ単離した後、適当な溶媒に再溶解させて使用することもできる。再溶解させる溶媒は、得られたポリイミドを溶解させるものであれば特に限定されないが、その例としては 2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、γ-ブチロラクトン等が挙げられる。

【0044】その他、単独ではこのポリイミドを溶解させない溶媒であっても溶解性を損なわない範囲であれば上記溶媒に加えても構わない。その例としてはエチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール等が挙げられる。又、ポリイミド膜と基板の密着性を更に向上させる目的で、得られたポリイミド溶液にカップリング剤等の添加剤を加えることはもちろん好ましい。

【0045】この溶液を基板上に塗布し、溶媒を蒸発させることにより基板上にポリイミド被膜を形成させることができる。この際の温度は溶媒が蒸発すれば充分であり、通常は 80 から 150℃ で充分である。更に、このようにして透明電極の付いたガラス又はプラスチックフィルム等の透明基板上に膜厚 200 から 3000 Å のポリイミド膜を形成し、次いでポリイミド層をラビング処理することにより液晶配向膜とすることができる。

【0046】以下に実施例を示し、本発明を更に詳細に説明するがこれに限定されるものではない。

#### 【0047】

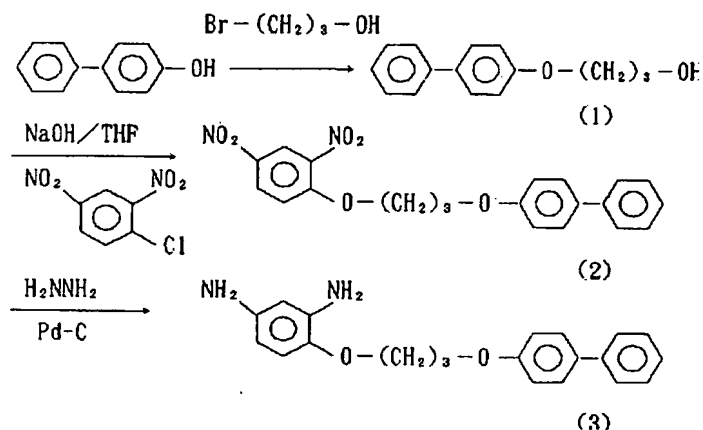
##### 【実施例】

##### 実施例 1

4-[3-(4-ビフェニルオキシ)プロポキシ]-1,3-ジアミノベンゼンの合成。

#### 【0048】

##### 【化 8】



【0049】200ml フラスコに4-ヒドロキシビフェニル7.82g (41.1mmol)、エタノール83ml、3-ブromo-1-プロパノール6g (43.2mmol)、NaOH水溶液 (NaOH 1.73g (43.2mmol) / 水6ml) を順次加えた後、6.5時間加熱還流した。反応液に水50mlを加え、析出した結晶をろ別後、エタノールで再結晶すると、無色粉末として4-((3-ヒドロプロポキシ)ビフェニル (1) 4.0g (収率=43%) が得られた。

【0050】200ml フラスコ中で得られた4-((3-ヒドロプロポキシ)ビフェニル (1) 3g (13.1mmol) をTHF 47ml に溶解し、NaOH 578mg (14.5mmol) を加え2時間加熱還流した。反応混合物を室温に戻し、これに2,4-ジニトロクロロベンゼン2.53g (12.5mmol) のTHF溶液 (15ml) を滴下後、終夜攪拌した。反応混合物を水にあげ、クロロホルム300mlで抽出した。クロロホルム層を水、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。更に溶媒を減圧留去し、残渣 (4.43g) をシリカゲルカラムにより精製後、黄色粉末3.93gが得られた。これをアセトニトリルにより再結晶し、黄色結晶2.55g (収率=49%) が得られた。IR、NMR、MASSスペクトルにより、この結晶は、目的とするジアミンの前駆体ジニトロ化合物4-

〔3-((4-ビフェニルオキシ)プロポキシ)-1,3-ジニトロベンゼン (2) であることが確認された。

【0051】50ml フラスコ中に得られたジニトロ化合物 (2) 2g (5.1mmol)、イソプロピルアルコール27mlを加え、反応系を窒素置換した後、5% Pd-C粉末170mg (10.1mmol) を加え、つ

いで98%ヒドラジン水溶液1.7mlを加え、40℃で終夜攪拌した。反応混合物にクロロホルム250mlを加え、Pd-C粉末をろ別後、ろ液を水、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧留去すると淡黄色粉末1.67gが得られた。これをベンゼンで再結晶し、淡黄色結晶1.42g (収率=84%) が得られた。

【0052】IR、NMR、MASSスペクトルにより、この結晶は、目的とするジアミン4-〔3-((4-ビフェニルオキシ)プロポキシ)-1,3-ジアミノベンゼン (3) であることが確認された。分析結果を以下に示す。

融点: 144℃

マスペクトル (m/e): 334 (M<sup>+</sup>)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 2.30 (2H, dd, CH<sub>2</sub>), 3.60 (4H, bs, NH<sub>2</sub>), 4.10 (2H, t, OCH<sub>2</sub>), 4.20 (2H, t, OCH<sub>2</sub>), 6.10 (1H, d, Harom), 6.20 (1H, s, Harom), 6.80 (1H, d, Harom), 7.00 (2H, d, Harom), 7.32~7.60 (7H, m, Harom)  
IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3438 (NH<sub>2</sub>), 3353 (NH<sub>2</sub>), 2959 (CH<sub>2</sub>), 2938 (CH<sub>2</sub>), 2882 (CH<sub>2</sub>)

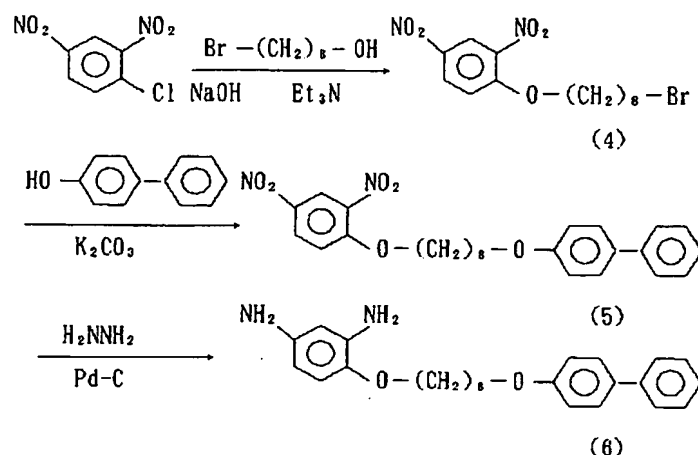
【0053】実施例2

4-〔8-((4-ビフェニルオキシ)オクチルオキシ)-1,3-ジアミノベンゼン (6) の合成

【0054】

【化9】





【0055】100mlフラスコに2,4-ジニトロクロロベンゼン4.36g (21.5mmol)、8-ブromoオクタノール5.0g (23.9mmol)、ジメチルアセトアミド14ml、トリエチルアミン483mg (4.8mmol)、NaOH1.05g (26.3mmol)を加え、40℃で2.5時間攪拌した。反応混合物を水にあげ、クロロホルム300mlで抽出した。

【0056】クロロホルム層を水、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。更に溶媒を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムにより精製後、黄色オイル状物4-(8-ブromoオクチルオキシ)-1,3-ジニトロベンゼン(4)3.90g (収率=59%)が得られた。200mlフラスコ中にジニトロ化合物(4)3.90g (10.4mmol)、4-ヒドロキシビフェニル1.98g (10.4mmol)、無水炭酸カリウム2.87g (20.8mmol)を加え、15時間加熱還流した。溶媒を減圧留去後、反応混合物を水にあげ、クロロホルムで抽出した。クロロホルム層を水、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。更に溶媒を減圧留去し、残渣(4.43g)をシリカゲルカラムにより精製後、黄色粉末2.4gが得られた。これをアセトニトリルにより再結晶し、黄色結晶2.33g (収率=48%)が得られた。IR、NMR、MASSスペクトルにより、この結晶は、目的とするジアミンの前駆体ジニトロ化合物4-[8-(4-ビフェニルオキシ)オクチルオキシ]-1,3-ジニトロベンゼン(5)であることが確認された。

【0057】得られたジニトロ化合物(5)2g (4.3mmol)、5%Pd-C粉末152mg (9mmol)、イソプロパノール24ml、98%ヒドラジン水溶液1.7mlを加え実施例と同様に処理し、淡黄色粉末1.72gが得られた。これをベンゼン/ヘキサンで再結晶し、暗黄色結晶1.56g (収率=90%)が得られた。IR、NMR、MASSスペクトルにより、この結晶は、目的とするジアミン4-[8-(4-ビフェニルオキシ)オクチルオキシ]-1,3-ジアミノベンゼン(6)であることが確認された。分析結果を以下に示す。

【0058】融点: 111 °C

マスペクトル (m/e): 405 (M<sup>+</sup>)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 1.30~1.90 (12H, m, CH<sub>2</sub>), 3.60 (4H, bs, NH<sub>2</sub>), 4.10 (2H, t, OCH<sub>2</sub>), 4.20 (2H, t, OCH<sub>2</sub>), 6.10 (1H, d, Harom), 6.20 (1H, s, Harom), 6.80 (1H, d, Harom), 7.05 (2H, d, Harom), 7.30~7.60 (7H, m, Harom)

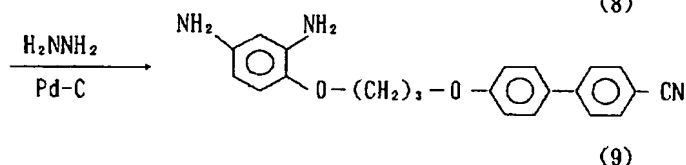
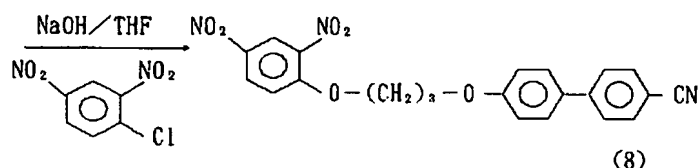
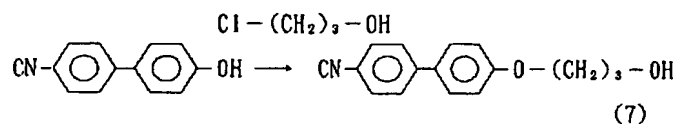
IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3466 (NH<sub>2</sub>), 3374 (NH<sub>2</sub>), 2931 (CH<sub>2</sub>), 2861 (CH<sub>2</sub>)

【0059】実施例3

4-[3-(4-シアノビフェニル-4'-オキシ)ブropoxy]-1,3-ジアミノベンゼン(9)の合成。

【0060】

【化10】



【0061】300ml フラスコに4-シアノ-4'-ヒドロキシビフェニル20g (102.4mmol)、エタノール140ml、NaOH水溶液 (NaOH 7.48g (132.2mmol) / 水 40ml) を加えた。80℃10分間攪拌後、3-クロロ-1-プロパノール10.66g (112.8mmol) を滴下して18時間加熱還流した。エタノールを留去後、反応液に水300mlを加え、塩酸で中和し、析出した結晶をろ別後、トルエン1200mlを加え、トルエン層を水、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。

【0062】更に溶媒を減圧留去し、エタノールにより再結晶し、4-シアノ-4'-((3-ヒドロキシプロポキシ)ビフェニル (7) の無色結晶5.34g (収率=21%) が得られた。4-シアノ-4'-((3-ヒドロキシプロポキシ)ビフェニル (7) 3.2g (12.6mmol)、THF 40ml、NaOH 850mg (15.2mmol)、2,4-ジニトロクロロベンゼン 2.47g (12.6mmol) を用い、以下実施例1と同様の合成処理を行い、黄色粉末2.76g が得られた。これをクロロホルム-ヘキサンにより再結晶し、淡黄色結晶2.14g (収率=40%) が得られた。IR、NMR、MASSスペクトルにより、この結晶は、目的とするジアミンの前駆体ジニトロ化物4-[[3-(4-シアノビフェニル-4'-オキシ)プロポキシ]-1,3-ジニトロベンゼン (8) であることが確認された。

【0063】ジニトロ化物 (8) 1.6g (3.8mmol)、イソプロピルアルコール21ml、5% Pd-

C粉末128mg (7.6mmol)、98%ヒドラジン水溶液1.1mlを用い、以下実施例1と同様の合成処理を行い、淡黄色粉末が得られた。これを塩化メチレンに溶解し、n-ヘキサンで沈殿精製を行い、黄色粉末1.25g (収率=91%) が得られた。IR、NMR、MASSスペクトルにより、この結晶は、目的とするジアミン4-[[3-(4-シアノビフェニル-4'-オキシ)プロポキシ]-1,3-ジアミノベンゼン (9) であることが確認された。分析結果を以下に示す。

【0064】融点: 126 °C

マスペクトル (m/e): 359 (M<sup>+</sup>)

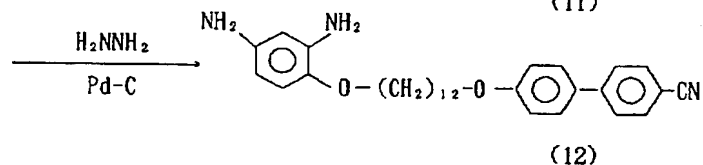
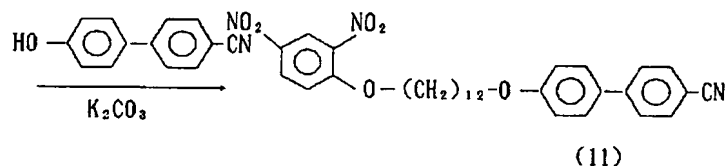
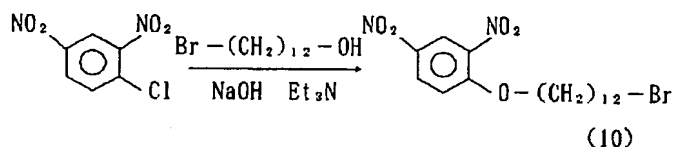
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 2.28 (2H, dd, CH<sub>2</sub>), 3.60 (4H, bs, NH<sub>2</sub>), 4.13 (2H, t, OCH<sub>2</sub>), 4.23 (2H, t, OCH<sub>2</sub>), 6.04 (1H, d, Harom), 6.13 (1H, s, Harom), 6.66 (1H, d, Harom), 7.02 (2H, d, Harom), 7.52 (2H, d, Harom), 7.64 (2H, d, Harom), 7.69 (2H, d, Harom)  
IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3438 (NH<sub>2</sub>), 3360 (NH<sub>2</sub>), 2940 (CH<sub>2</sub>), 2875 (CH<sub>2</sub>), 2221 (CN)

【0065】実施例4

4-[[12-(4-シアノビフェニル-4'-オキシ)ドデシルオキシ]-1,3-ジアミノベンゼン (12) の合成

【0066】

【化11】



【0067】2,4-ジニトロクロロベンゼン3.82g (18.9mmol)、12-ブロモドデカノール5g (18.9mmol)、ジメチルアセトアミド12ml、トリエチルアミン382mg (3.8mmol)、NaOH905mg (22.6mmol)を用い、実施例2と同様に合成処理を行った。得られた黄色粉末をアセトニトリル-水で再結晶を行い、無色粉末として4-[12-ブロモドデシルオキシ]-1,3-ジニトロベンゼン(10)4.91g (収率=60%)が得られた。

【0068】ジニトロ化合物(10)4.9g (11.4mmol)、4-シアノ-4'-ヒドロキシビフェニル2.2g (11.4mmol)、無水炭酸カリウム3.14g (22.7mmol)、ヨウ化カリウム189mg (1.1mmol)、アセトニトリル110mlを用い、実施例2と同様の合成処理を行った。得られた黄色粉末5.0gをアセトニトリルにより再結晶し、淡黄色結晶4.40g (収率=71%)が得られた。IR、NMR、MASSスペクトルにより、この結晶は、目的とするジアミンの前駆体ジニトロ化合物4-[12-(4-シアノビフェニル-4'-オキシ)ドデシルオキシ]-1,3-ジニトロベンゼン(11)であることが確認された。

【0069】得られたジニトロ化合物(11)3g (5.5mmol)、5%Pd-C粉末184mg (11mmol)、イソプロパノール29ml、98%ヒドラジン水溶液1.8mlを加え、実施例1と同様に処理し、無色粉末2.66gが得られた。これを塩化メチレンに溶

解し、n-ヘキサンで沈殿精製を行って、無色粉末1.72g (収率=64%)が得られた。IR、NMR、MASSスペクトルにより、この結晶は、目的とするジアミン4-[12-(4-シアノビフェニル-4'-オキシ)ドデシルオキシ]-1,3-ジアミノベンゼン(12)であることが確認された。分析結果を以下に示す。

【0070】融点: 129 °C

マススペクトル (m/e): 486 (M<sup>+</sup>)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 1.10~1.85 (20H, m, CH<sub>2</sub>), 3.70 (4H, bs, NH<sub>2</sub>), 3.90 (2H, t, OCH<sub>2</sub>), 4.00 (2H, t, OCH<sub>2</sub>), 6.05 (1H, d, Harom), 6.15 (1H, s, Harom), 6.60 (1H, d, Harom), 7.00 (2H, d, Harom), 7.53 (2H, d, Harom), 7.65 (2H, d, Harom), 7.70 (2H, d, Harom)

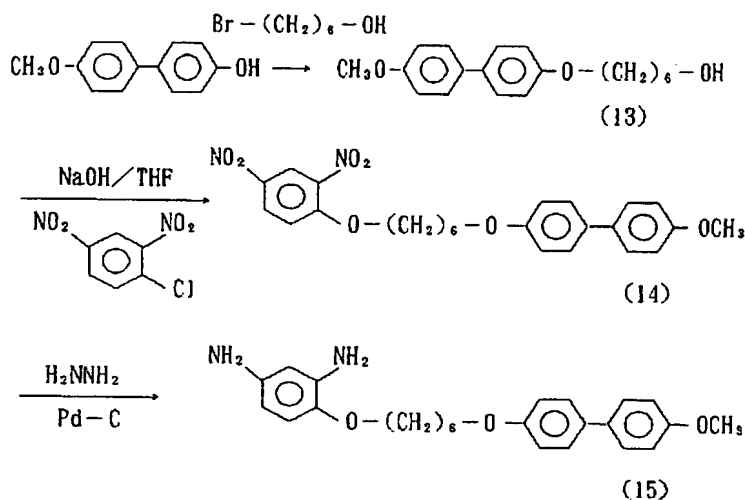
IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3473 (NH<sub>2</sub>), 3452 (NH<sub>2</sub>), 3381 (NH<sub>2</sub>), 3360 (NH<sub>2</sub>), 2931 (CH<sub>2</sub>), 2924 (CH<sub>2</sub>), 2854 (CH<sub>2</sub>), 2854 (CH<sub>2</sub>), 2221 (CN)

【0071】実施例5

4-[6-(4-メトキシビフェニル-4'-オキシ)ヘキシルオキシ]-1,3-ジアミノベンゼン(15)の合成。

【0072】

【化12】



【0073】4-メトキシ-4'-ヒドロキシビフェニル 5 g (25 mmol)、エタノール 50 ml、6-ブromo-1-ヘキサノール 4.52 g (25 mmol)、NaOH 水溶液 (NaOH 1.05 g (26.2 mmol) / 水 3 ml) を用い、実施例 1 と同様に合成処理を行った。得られた結晶をメタノールで再結晶すると、無色結晶として 4-メトキシ-4'-(6-ヒドロキシヘキシルオキシ)ビフェニル (13) 5.71 g (収率=76%) が得られた。

【0074】得られた 4-メトキシ-4'-(6-ヒドロキシヘキシルオキシ)ビフェニル (13) 5 g (16.6 mmol)、THF 80 ml、NaOH 1.12 mg (20 mmol)、2,4-ジニトロクロロベンゼン 3.20 g (15.8 mmol) を用いて、実施例 1 と同様の合成処理を行った。得られた黄色粉末をアセトニトリル-水で再結晶すると淡黄色結晶 2.75 g (収率=35%) が得られた。

【0075】IR、NMR、MASS スペクトルにより、この結晶は、目的とするジアミンの前駆体ジニトロ化物 4-[6-(4-メトキシビフェニル-4'-オキシ)ヘキシルオキシ]-1,3-ジニトロベンゼン (14) であることが確認された。ジニトロ化物 (14) 3.5 g (7.5 mmol)、イソプロピルアルコール 35 ml、5% Pd-C 粉末 251 mg (15.1 mmol)、98% ヒドラジン水溶液 1.5 ml を用い、実施例 1 と同様の合成処理を行った。得られた灰色粉末をベンゼンで再結晶し、無色結晶 2.5 g (収率=82

%) が得られた。

【0076】IR、NMR、MASS スペクトルにより、この結晶は、目的とするジアミン 4-[6-(4-メトキシビフェニル-4'-オキシ)ヘキシルオキシ]-1,3-ジアミノベンゼン (15) であることが確認された。分析結果を以下に示す。

融点: 133 °C

マスペクトル (m/e): 407 (M<sup>+</sup>)

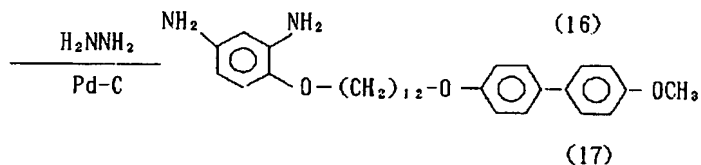
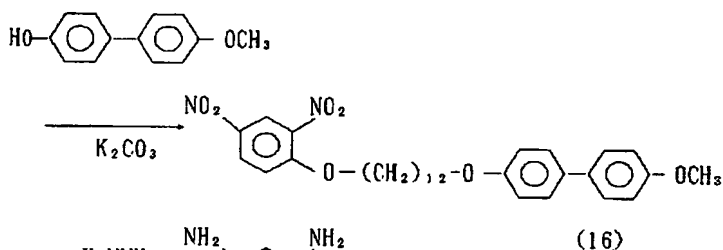
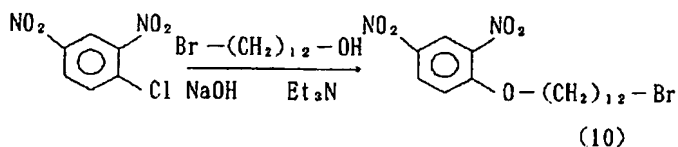
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 1.53 (4 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.82 (4 H, m, CH<sub>2</sub>), 3.55 (4 H, bs, NH<sub>2</sub>), 3.83 (3 H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.90 (2 H, t, OCH<sub>2</sub>), 4.00 (2 H, t, OCH<sub>2</sub>), 6.04 (1 H, d, Harom), 6.12 (1 H, s, Harom), 6.60 (1 H, d, Harom), 6.93 (2 H, d, Harom), 6.95 (2 H, d, Harom), 7.45 (2 H, d, Harom), 7.47 (2 H, d, Harom)  
IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3445 (NH<sub>2</sub>), 3409 (NH<sub>2</sub>), 3325 (NH<sub>2</sub>), 2931 (CH<sub>2</sub>), 2854 (CH<sub>2</sub>)

【0077】実施例 6

4-[6-(4-メトキシビフェニル-4'-オキシ)ドデシルオキシ]-1,3-ジアミノベンゼン (17) の合成。

【0078】

【化 13】



【0079】実施例4で得られたジニトロ化合物(10) 5g (11.6mmol)、4-メトキシ-4'-ヒドロキシビフェニル 2.32g (11.6mmol)、無水炭酸カリウム 3.20g (23.2mmol)、ヨウ化カリウム 192mg (1.2mmol)、アセトニトリル 116ml を用い、実施例2と同様の合成処理を行った。得られた黄色結晶 4.92g を酢酸エチルにより再結晶し、淡黄色結晶 3.45g (収率=54%) が得られた。

【0080】IR、NMR、MASSスペクトルにより、この結晶は、目的とするジアミンの前駆体ジニトロ化合物 4-[6-(4-メトキシビフェニル-4'-オキシ)ドデシルオキシ]-1,3-ジニトロベンゼン(16)であることが確認された。得られたジニトロ化合物(16) 500mg (0.9mmol)、5% Pd-C 粉末 31mg (1.82mmol)、イソプロパノール 7ml、98%ヒドラジン水溶液 0.2ml を加え、実施例1と同様に処理し、無色粉末 2.66g が得られた。これをベンゼンから再結晶して、無色結晶 400mg (収率=93%) が得られた。

【0081】IR、NMR、MASSスペクトルにより、この結晶は、目的とするジアミン 4-[6-(4-

メトキシビフェニル-4'-オキシ)ドデシルオキシ]-1,3-ジアミノベンゼン(17)であることが確認された。分析結果を以下に示す。

融点: 129 °C

マスペクトル (m/e): 475 (M<sup>+</sup>)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 1.19~1.84 (20H, m, CH<sub>2</sub>)、3.54 (4H, bs, NH<sub>2</sub>)、3.84 (3H, s, OCH<sub>3</sub>)、3.90 (2H, t, OCH<sub>2</sub>)、3.99 (2H, t, OCH<sub>2</sub>)、6.04 (1H, d, Harom)、6.13 (1H, s, Harom)、6.62 (1H, d, Harom)、6.96 (4H, m, Harom)、7.46 (4H, m, Harom)

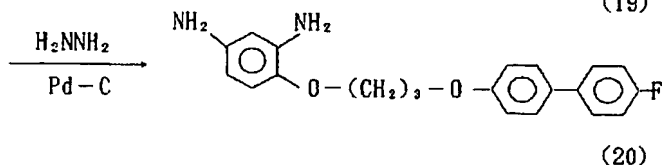
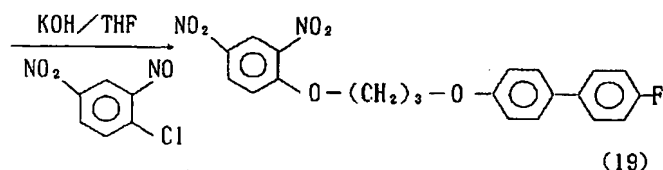
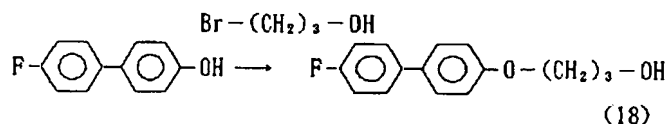
IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3465 (NH<sub>2</sub>)、3374 (NH<sub>2</sub>)、2931 (CH<sub>2</sub>)、2917 (CH<sub>2</sub>)、2847 (CH<sub>2</sub>)

【0082】実施例7

4-[3-(4-フルオロビフェニル-4'-オキシ)プロポキシ]-1,3-ジアミノベンゼン(20)の合成。

【0083】

【化14】



【0084】4-フルオロ-4'-ヒドロキシビフェニル2.8g(14.9mmol)、アセトニトリル50ml、3-ブロモプロパノール2.17g(15.6mmol)、無水炭酸カリウム4.11g(30mmol)を用い、実施例2と同様に合成処理を行った。得られた無色粉末をベンゼン-n-ヘキサンで再結晶すると、無色粉末として4-フルオロ-4'-(3-ヒドロキシプロポキシ)ビフェニル(18)3.26g(収率=89%)が得られた。

【0085】得られた4-フルオロ-4'-(3-ヒドロキシプロポキシ)ビフェニル(18)3g(12.2mmol)、THF44ml、KOH820mg(14.6mmol)、2,4-ジニトロクロロベンゼン2.47g(12.2mmol)を用いて、実施例1と同様の合成処理を行った。得られた黄色粉末をアセトニトリルで再結晶すると黄色結晶1.40g(収率=28%)が得られた。

【0086】IR、NMR、MASSスペクトルにより、この結晶は、目的とするジアミンの前駆体ジニトロ化物4-[3-(4-フルオロビフェニル-4'-オキシ)プロポキシ]-1,3-ジニトロベンゼン(19)であることが確認された。ジニトロ化物(19)850mg(2.1mmol)、イソプロピルアルコール10ml、5%Pd-C粉末75mg(4.1mmol)、

98%ヒドラジン水溶液0.8mlを用い、実施例1と同様の合成処理を行った。得られた無色粉末をベンゼン-n-ヘキサンで再結晶し、無色結晶660mg(収率=91%)が得られた。

【0087】IR、NMR、MASSスペクトルにより、この結晶は、目的とするジアミン4-[3-(4-フルオロビフェニル-4'-オキシ)プロポキシ]-1,3-ジアミノベンゼン(20)であることが確認された。分析結果を以下に示す。

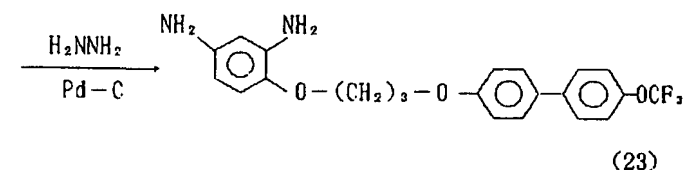
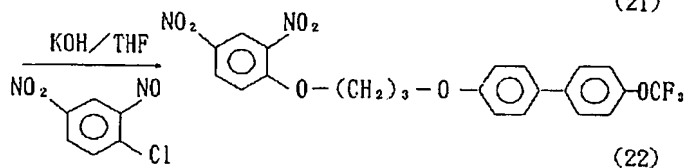
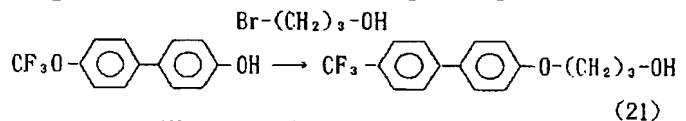
1)、2,4-ジニトロクロロベンゼン2.47g(12.6mmol)を用い、以下実施例1と同様の合成処理を行い、黄色粉末2.76gが得られた。これをクロロホルム-n-ヘキサンにより再結晶し、淡黄色結晶2.14g(収率=40%)が得られた。IR、NMR、MASSスペクトルにより、この結晶は、目的とするジアミンの前駆体ジニトロ化物4-[3-(4-シアノビフェニル-4'-オキシ)プロポキシ]-1,3-ジニトロベンゼン(8)であることが確認された。

#### 【0088】実施例8

4-[3-(4-トリフルオロメトキシビフェニル-4'-オキシ)プロポキシ]-1,3-ジアミノベンゼン(23)の合成

#### 【0089】

#### 【化15】



【0090】4-トリフルオロメトキシ-4'-ヒドロキシビフェニル 3.5 g (13.8 mmol)、アセトニトリル 45 ml、3-ブromo-1-プロパノール 2.01 g (14.5 mmol)、無水炭酸カリウム 3.81 g (27.5 mmol) を用い、実施例 2 と同様に合成処理を行った。得られた灰色粉末をベンゼン-n-ヘキサンで再結晶すると、無色粉末として 4-トリフルオロメトキシ-4'-(3-ヒドロキシプロポキシ)ビフェニル (21) 3.52 g (収率=82%) が得られた。

【0091】得られた 4-トリフルオロメトキシ-4'-(3-ヒドロキシプロポキシ)ビフェニル (21) 3 g (9.6 mmol)、THF 35 ml、KOH 647 mg (11.5 mmol)、2,4-ジニトロクロロベンゼン 1.95 g (9.6 mmol) を用いて、実施例 1 と同様の合成処理を行った。得られた黄色粉末をアセトニトリル-水で再結晶すると無色粉末 1.72 g (収率=37%) が得られた。IR、NMR、MASS スペクトルにより、この結晶は、目的とするジアミンの前駆体ジニトロ化物 4-[3-(4-トリフルオロメトキシビフェニル-4'-オキシ)プロポキシ]-1,3-ジニトロベンゼン (22) であることが確認された。

【0092】ジニトロ化物 (22) 1.4 g (2.9 mmol)、イソプロピルアルコール 14 ml、5% Pd-C 粉末 98 mg (5.9 mmol)、98% ヒドラジン水溶液 1.2 ml を用い、実施例 1 と同様の合成処理を行った。得られた無色粉末をベンゼン-n-ヘキサン

で再結晶し、無色結晶 1.11 g (収率=90%) が得られた。IR、NMR、MASS スペクトルにより、この結晶は、目的とするジアミン 4-[3-(4-トリフルオロメトキシビフェニル-4'-オキシ)プロポキシ]-1,3-ジアミノベンゼン (23) であることが確認された。

【0093】分析結果を以下に示す。

融点: 117°C

マスペクトル (m/e): 418 (M<sup>+</sup>)

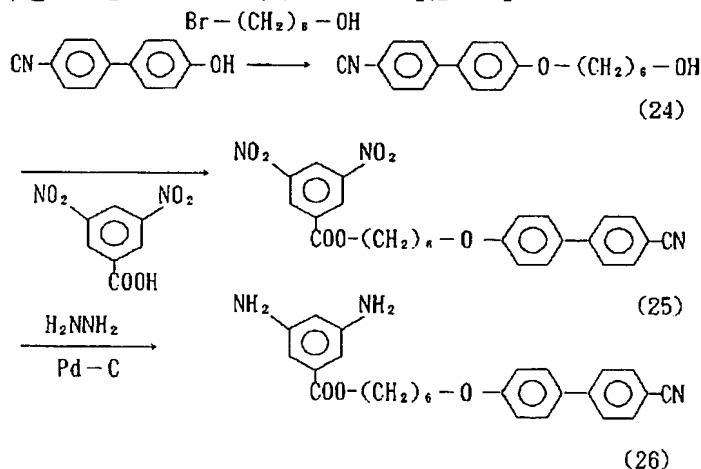
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 2.30 (2H, dd, CH<sub>2</sub>), 3.55 (4H, bs, NH<sub>2</sub>), 4.15 (2H, t, OCH<sub>2</sub>), 4.25 (2H, t, OCH<sub>2</sub>), 6.00 (1H, d, Harom), 6.08 (1H, s, Harom), 6.70 (1H, d, Harom), 6.90 (2H, d, Harom), 7.06 (2H, d, Harom), 7.35 (2H, d, Harom), 7.45 (2H, d, Harom)  
IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3466 (NH<sub>2</sub>), 3395 (NH<sub>2</sub>), 3374 (NH<sub>2</sub>), 2960 (CH<sub>2</sub>), 2938 (CH<sub>2</sub>), 2882 (CH<sub>2</sub>), 1300~1166 (OCF<sub>3</sub>)

【0094】実施例 9

5-[6-(4-シアノビフェニル-4'-オキシ)ヘキシル]-1,3-ジアミノベンゾエイト (26) の合成。

【0095】

【化 16】

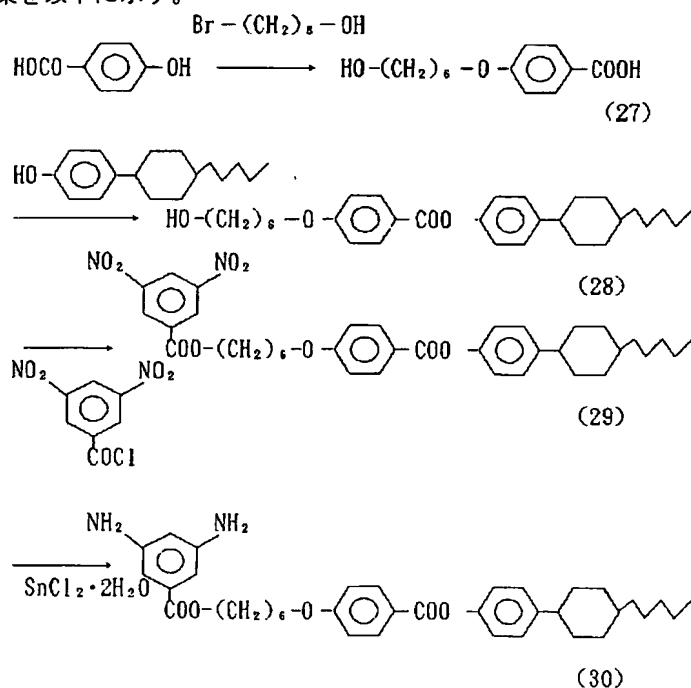


【0096】4-シアノ-4'-ヒドロキシビフェニル 5 g (25.6 mmol)、アセトニトリル 85 ml、6-ブromoヘキサノール 4.63 g (25.6 mmol)、無水炭酸カリウム 7.09 g (51.2 mmol) を用い、実施例 2 と同様に合成処理を行った。得られた灰色粉末をメタノールで再結晶すると、無色粉末として 4-シアノ-4'-(6-ヒドロキシヘキシルオキシ)ビフェニル (24) 3.6 g (収率=48%) が得られた。

【0097】100 ml フラスコに、得られた 4-シアノ-4'-(6-ヒドロキシヘキシルオキシ)ビフェニル (24) 3 g (10.2 mmol)、塩化メチレン 40 ml、3,5-ジニトロ安息香酸 1.96 g (9.2 mmol) を加えた。これに 4-ジメチルアミノピリジン 113 mg (0.92 mmol)、ジシクロヘキシルカルボジイミド 1.9 g (9.2 mmol) を加え、終夜攪拌した。析出した結晶をろ別し、塩化メチレンに溶解し、塩化メチレン層を水、飽和食塩水で洗浄した後、

無水硫酸ナトリウムで乾燥した。更に溶媒を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムにより精製後、黄色粉末 2.70g が得られた。これをアセトニトリルにより再結晶し、黄色結晶 2.0g (収率=44%) が得られた。IR、NMR、MASSスペクトルにより、この結晶は、目的とするジアミンの前駆体ジニトロ化物5-[6-(4-シアノビフェニル-4'-オキシ)ヘキシル]-1,3-ジニトロベンゾエイト(25)であることが確認された。

【0098】ジニトロ化物(25) 1.5g (3.1mmol)、イソプロピルアルコール16ml、5% Pd-C粉末102mg (6.1mmol)、98%ヒドリン水溶液1.0mlを用い、実施例1と同様の合成処理を行った。得られた黄色粉末を塩化メチレンに溶解した後、n-ヘキサンで再沈精製し、黄色粉末790mg (収率=60%) が得られた。IR、NMR、MASSスペクトルにより、この結晶は、目的とするジアミン5-[6-(4-シアノビフェニル-4'-オキシ)ヘキシル]-1,3-ジアミノベンゾエイト(26)であることが確認された。分析結果を以下に示す。



【0102】文献(H. Ringsdorf Makromol. Chem., 183, 2311 (1982))の記載に従い4-(6-ヒドロキシヘキシロキシ)安息香酸(27)を合成した。即ち、4-ヒドロキシ安息香酸10g (19.3mmol)をエタノール25ccと水11ccに加え、さらにKOH 10.9g (19.3mmol)を加えた。この溶液に6-ブロモヘキサノール14.4g (8.0mmol)を加えたのち16時間加熱還流した。エタノールを留去後、水100ccを加えエーテルで抽出洗浄した。水相に1N塩酸を加え、析出した結晶をろ過し

【0099】融点: 115 °C  
 マススペクトル (m/e) : 430 (M<sup>+</sup>)  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) : 1.40~2.20 (8H, m, CH<sub>2</sub>)、3.60 (4H, bs, NH<sub>2</sub>)、4.30 (2H, t, OCH<sub>2</sub>)、4.50 (2H, t, OCH<sub>2</sub>)、6.20 (1H, s, Harom)、6.80 (2H, s, Harom)、7.04 (2H, d, Harom)、7.52 (2H, d, Harom)、7.66 (2H, d, Harom)、7.72 (2H, d, Harom)  
 IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) : 3466 (NH<sub>2</sub>)、3360 (NH<sub>2</sub>)、2930 (CH<sub>2</sub>)、2880 (CH<sub>2</sub>)、2228 (CN)  
 【0100】実施例10  
 p-トランス-4-ペンチルシクロヘキシルフェニル4-[6-(1,3-ジアミノフェニル-5-カルボニルオキシ)ヘキシロキシ]ベンゾエイト(30)の合成  
 【0101】  
 【化17】

た。乾燥後、エタノールから再結晶すると無色粉末として4-(6-ヒドロキシヘキシロキシ)安息香酸(27)が15g (収率=87%)得られた。

【0103】得られた4-(6-ヒドロキシヘキシロキシ)安息香酸(27)2g (8.4mmol)、p-トランス-4-ペンチルシクロヘキシルフェノール2.28g (9.2mmol)を塩化メチレン60ml中に懸濁させ、4-ジメチルアミノピリジン102mg (0.8mmol)、ジシクロヘキシルカルボジイミド1.9g (9.2mmol)を加え、終夜攪拌した。反応混合



物に塩化メチレン200mlを加え、不溶部をろ別後、1N塩酸、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。更に溶媒を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムにより精製後、無色粉末が得られた。これをメタノールにより再結晶し、p-トランス-4-ペンチルシクロヘキシルフェニル4-(6-ヒドロキシヘキシロキシ)安息香酸(28)2.26g(収率=58%)が得られた。

【0104】得られたp-トランス-4-ペンチルシクロヘキシルフェニル4-(6-ヒドロキシヘキシロキシ)安息香酸(28)2g(4.3mmol)、3,5-ジニトロ安息香酸826mg(3.9mmol)を塩化メチレン15mlに懸濁させ、4-ジメチルアミノピリジン50mg(0.4mmol)、ジシクロヘキシルカルボジイミド883mg(4.3mmol)を加え、終夜撹拌した。反応混合物に塩化メチレン100mlを加え、不溶部をろ別後、1N塩酸、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。更に溶媒を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムにより精製後、無色粉末が得られた。これをアセトニトリルにより再結晶し、無色粉末1.45g(収率=56%)が得られた。

【0105】IR、NMR、MASSスペクトルにより、この結晶は、p-トランス-4-ペンチルシクロヘキシルフェニル4-[6-(1,3-ジニトロフェニル-5-カルボニルオキシ)ヘキシロキシ]安息香酸(29)であることが確認された。得られたジニトロ体(29)661mg(1mmol)を1,4-ジオキサン3mlに溶解し、塩化スズ2水和物1.51g(6.7mmol)、濃塩酸1.51gを加え、30℃で3時間撹拌した。得られた反応物を水にあげ、50%NaOH水で中和後、析出した結晶を濾過、水洗した。得られた無色粉末をアセトニトリル-ベンゼンから再結晶すると、無色粉末305mg(収率=51%)が得られた。

【0106】IR、NMR、MASSスペクトルにより、この結晶は、p-トランス-4-ペンチルシクロヘキシルフェニル4-[6-(1,3-ジアミノフェニル-5-カルボニルオキシ)ヘキシロキシ]安息香酸(30)であることが確認された。分析結果を以下に示す。  
融点: 151℃

マススペクトル(m/e): 601(M<sup>+</sup>)

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 0.90~2.30(27H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 2.50(2H, t, H<sub>ax</sub>), 3.66(4H, bs, NH<sub>2</sub>), 4.20(2H, t, OCH<sub>2</sub>), 4.50(2H, t, OCH<sub>2</sub>), 6.20(1H, s, Harom), 6.78(2H, s, Harom), 6.99(2H, d, Harom), 7.12(2H, d, Harom), 7.25(2H, d,

Harom), 8.12(2H, d, Harom)

IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 3423(NH<sub>2</sub>), 3353(NH<sub>2</sub>), 2924(CH<sub>2</sub>), 2854(CH<sub>2</sub>), 1722(CO), 1694(CO)

#### 【0107】実施例11

実施例1で得られたジアミン(3)1g(3.0mmol)、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸2無水物0.586g(0.3mol)をN-メチルピロリドン13.4gに溶解して、20℃で4時間撹拌し重縮合反応を行い、ポリイミド前駆体溶液を調製した。

【0108】得られたポリイミド前駆体の還元粘度は、0.58dl/g(濃度0.5g/dl、NMP中、30℃)であった。この溶液をガラス基板にコートし、250℃/1時間熱処理して、均一なポリイミド塗膜を形成させた。得られた塗膜のIR測定を行い、ビフェニル基を含有するポリイミドであることを確認した。

#### 【0109】実施例12~17

実施例2~7で得られたジアミンを用い、実施例11と同様にしてポリイミド前駆体溶液を調整した。得られたポリイミド前駆体の還元粘度(濃度0.5g/dl、NMP中、30℃)は表-1のようになった。また、実施例11と同様にしてIR測定を行い、各々のジアミンに対応した環状置換基を有するポリイミドであることを確認した。

#### 【0110】実施例18

実施例8で得られたジアミンを用い、実施例11と同様にしてポリイミド前駆体溶液を調整した。得られたポリイミド前駆体の還元粘度(濃度0.5g/dl、NMP中、30℃)は表-1のようになった。この溶液2gにN-メチルピロリドン4.66gを加え、無水酢酸0.33g、ピリジン0.16gを加え、室温/1時間撹拌した後、40℃/3時間撹拌した。得られた溶液をメタノール250mlに投入し、析出した粉末をろ別、乾燥した。

【0111】得られた粉末のIR測定を行い、トリフルオロメトキシビフェニル基を含有するポリイミドであることを確認した。

#### 【0112】実施例19~20

実施例9~10で得られたジアミンを用い、実施例11と同様にしてポリイミド前駆体溶液を調整した。得られたポリイミド前駆体の還元粘度(濃度0.5g/dl、NMP中、30℃)は表-1のようになった。また、実施例11と同様にしてIR測定を行い、各々のジアミンに対応した環状置換基を有するポリイミドであることを確認した。

#### 【0113】

【表1】

表-1 ポリイミド前駆体の還元粘度

実施例	ジアミン番号 (実施例番号)	還元粘度 ( $\eta_{sp}/c$ ) dl/g
11	(3) (実施例1)	0.58
12	(6) (実施例2)	0.79
13	(9) (実施例3)	0.32
14	(12) (実施例4)	0.32
15	(15) (実施例5)	0.80
16	(17) (実施例6)	0.39
17	(20) (実施例7)	0.32
18	(23) (実施例8)	0.66
19	(26) (実施例9)	0.56
20	(30) (実施例10)	0.66

【0114】(参考例) 次に、実施例13、15で得られたポリイミド前駆体溶液をガラス基板上にコートし、所定の温度で熱処理してポリイミド塗膜を形成させ、以下に示す方法によりポリイミド表面の撥水性と液晶配向膜とした場合の液晶の配向性及びチルト角を測定した。結果を表-2に示す。

【0115】撥水性の評価：ポリイミド前駆体溶液をN-メチルピロリドンで希釈し、樹脂濃度6%の溶液とし、ガラス基板に3500回転/分でスピコートし、80℃で10分、180℃で1時間熱処理して、均一なポリイミド塗膜を形成させ、この塗膜上の水とヨウ化メチレンの接触角を測定し、Fowkesの式よりポリイミドの表面エネルギーを算出した。

【0116】チルト角の評価：ポリイミド前駆体溶液を

表-2

ポリイミド (実施例)	ジアミン (実施例)	表面エネルギー (dyn/cm)	チルト角 (°)
13	3	52	15
15	5	49	16

【0119】いずれのセルも欠陥の全くない均一配向が見られ、高いチルト角が得られた。

【0120】

【発明の効果】本発明のジアミノベンゼン誘導体は合成が容易であり、これを原料の1つとして液晶分子類似構

N-メチルピロリドンで希釈し、樹脂濃度6%の溶液とし、透明電極付ガラス基板に3500回転/分でスピコートし、80℃で10分、250℃で1時間熱処理して、均一なポリイミド塗膜を形成させた。この塗膜を布でラビングした後、23 $\mu$ mのスペーサーを挟んでラビング方向を平行にして組み立て、液晶(メルク社製：ZLI-2293)を注入してホモジニアス配向したセルを作製した。

【0117】このセルについて、偏光顕微鏡下で液晶配向の均一性を確認し、ついで磁場容量法でチルト角を測定した。

【0118】

【表2】

造を有するポリイミドを合成することにより、撥水性などのポリイミドの表面特性を改質することができる。更に、液晶表示素子の配向膜用のポリイミドの場合には、液晶を均一に配向させ、チルト角を高めることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C07C 229/40

229/54

237/20

識別記号

庁内整理番号

7537-4H

7537-4H

9547-4H

F I

技術表示箇所

237/32	9547-4H
237/34	9547-4H
237/36	9547-4H
C O 9 K 19/56	9279-4H
G O 2 F 1/1337	5 2 5

(72) 発明者 阿部 豊彦  
千葉県船橋市坪井町722番地 1 日産化学  
工業株式会社中央研究所内